

10.04.96

日本国特許庁/765046  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

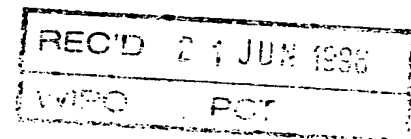
1995年 7月31日

出願番号  
Application Number:

平成 7年特許願第194657号

出願人  
Applicant(s):

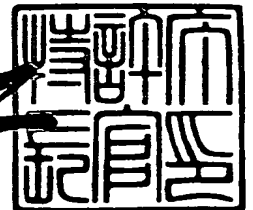
大阪瓦斯株式会社



1996年 6月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

清川 佑



出証番号 出証特平08-3036672

【書類名】 特許願

【整理番号】 148305

【提出日】 平成 7年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/34  
C03C 21/00

【発明の名称】 窒素酸化物還元用触媒及び窒素酸化物の還元方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 田畑 健

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 額額 三佳子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 岡田 治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 大塚 浩文

【発明者】

【住所又は居所】 イタリア国29100ピャチェンツァ、ヴィア・ア・スコット44番

【氏名】 ジュセッペ・ベッルッシィ

【発明者】

【住所又は居所】 イタリア国20097ミラネーセ、サン・ドナート、ヴァ  
リア・モランディ2ノビ番

【氏名】 ルイジーナ・マリア・フローラ・サバティノ

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代表者】 領木 新一郎

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100078215

【弁理士】

【氏名又は名称】 皆崎 英士

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9108232

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素酸化物還元用触媒及び窒素酸化物の還元方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Co}$ をイオン交換した結晶性メタロシリケートを少なくとも含み、酸素過剰下で炭化水素により $\text{NO}_x$ を還元するための触媒であって、該結晶性メタロシリケートの1次粒子の平均直径が $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $0.2\mu\text{m}$ であることを特徴とする窒素酸化物還元用触媒。

【請求項2】 結晶性メタロシリケートが、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するメタロシリケートである請求項1記載の窒素酸化物還元用触媒。

【請求項3】 結晶性メタロシリケートがMEL型またはBEA型のアルミノシリケートである請求項2記載の窒素酸化物還元用触媒。

【請求項4】 アルミノシリケートの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が10乃至100、 $\text{Co}/\text{Al}$ 比が0.2乃至0.6であり、1次粒子の平均直径が $0.03\mu\text{m}$ 乃至 $0.1\mu\text{m}$ である請求項3記載の窒素酸化物還元用触媒。

【請求項5】 酸素を過剰に含み、炭化水素を含む排ガス中の窒素酸化物を還元する方法であって、 $\text{Co}$ をイオン交換した結晶性メタロシリケートを少なくとも含み、該結晶性メタロシリケート結晶の1次粒子の平均直径が $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $0.2\mu\text{m}$ である触媒を用いることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項6】 結晶性メタロシリケートが、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するメタロシリケートである請求項5記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項7】 結晶性メタロシリケートが $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比10乃至100のMEL型またはBEA型の結晶性アルミノシリケートであって、 $\text{Co}/\text{Al}$

1が0.2乃至0.6、1次粒子の平均直径が0.03  $\mu\text{m}$ 乃至0.1  $\mu\text{m}$ である触媒を用いる請求項6記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項8】 炭化水素が、メタン換算にして90%以上が炭素数4個以下で構成される炭化水素である請求項7記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は排ガス中の窒素酸化物還元用触媒、及び、排ガス中の窒素酸化物の還元方法に関する。より詳細には、酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物を炭化水素を用いて還元する触媒、及び、酸素を過剰に含み、炭化水素を含む排ガス中の窒素酸化物を還元する方法に関する。

【0002】

【従来技術】

酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物（以下、 $\text{NO}_x$ という）を浄化する方法としては、アンモニア脱硝法が実用化されているが、アンモニア源を保有しなければならないこと、過剰のアンモニアはスリップして新たな公害の発生源になってしまうことなどの理由から、小型の燃焼機器には事実上適用できないのが現状である。これに対して、最近、例えば、特開昭63-100919号公報等が開示されているように、銅などの金属で置換したゼオライトを用い、炭化水素により、選択的に $\text{NO}_x$ を還元できる事が見いだされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、この触媒は炭素数が4以下の炭化水素を還元剤とした場合、一般の排ガスには必ず含まれている水蒸気の共存下では選択性（消費された炭化水素のうち、 $\text{NO}_x$ の還元に使われた炭化水素のモル比）が低く、十分な脱硝率が得られなかった。

【0004】

一方、Armorらは、 $\text{Co}$ をイオン交換したZSM-5（MFI型ゼオライト）上で、メタンにより $\text{NO}_x$ が選択的に還元されることを報告している（「Applie

d Catalysis B:Environmental」1巻、L31頁）。しかし、この触媒上でも、水蒸気が共存すると活性が低下し、実用的には十分な活性を有しない。

【0005】

また、特開平4-371232号公報には、耐久性に優れた触媒として、大結晶ゼオライトを破碎して0.1  $\mu\text{m}$ 乃至2  $\mu\text{m}$ の粒子としたものに、Co等の活性金属をイオン交換担持した触媒が開示されている。しかし、この触媒も、水蒸気等を含む実際の排ガス雰囲気では活性が低い。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、天然ガスの燃焼排ガスのように比較的低位な炭化水素しか含まない排ガス中の $\text{NO}_x$ を還元するための触媒であり、水蒸気等を含む排ガス中でも十分な低温活性があり、なおかつ耐久性を有する $\text{NO}_x$ 還元用触媒および該触媒を用いた $\text{NO}_x$ の還元方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明はCoをイオン交換した結晶性メタロシリケートを少なくとも含み、酸素過剰下で炭化水素により $\text{NO}_x$ を還元するための触媒であって、該結晶性メタロシリケートの1次粒子の平均直径が0.01  $\mu\text{m}$ 乃至0.2  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする窒素酸化物還元用触媒に関する。

【0008】

本発明においては、結晶性メタロシリケートとして、1次粒子の平均直径が0.01  $\mu\text{m}$ 乃至0.2  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.03  $\mu\text{m}$ 乃至0.1  $\mu\text{m}$ であるような結晶性メタロシリケートが用いられる。ここで、平均直径とは、結晶の1次粒子の直径を1次粒子の外表面積ベースで平均した値をいい、たとえば、電子顕微鏡写真などでいくつかの視野にわたって数十個乃至百個程度の1次粒子の直径を測った値の3乗の和を2乗の和で除して得られる。

【0009】

Coイオン交換結晶性メタロシリケートの場合、実質的に律速段階は結晶性メタロシリケートの細孔内の拡散であり、この様な場合、結晶の1次粒子の直径が

大きいと結晶内部の活性点が有効に使われず、有効触媒係数が大幅に低下することにより、活性が著しく低下する。かかる観点から平均1次粒径は $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。他方、1次粒子の直径が小さくても、 $600^{\circ}\text{C}$ 程度以下で使用する場合には、耐久性には全く問題ないが、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上で使用する。

#### 【0010】

結晶性メタロシリケートの結晶型としては、MFI型など、耐熱性を有する結晶型である限り特に制限はないが、細孔内拡散が有利な結晶型として、好ましくは、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するような結晶性メタロシリケートが用いられる。このような細孔構造を有する結晶性メタロシリケートの結晶型としては、AFR型、AFS型、AFY型、BEA型、BOG型、BPH型、DAC型、FER型、GME型、HEU型、MEL型、MFS型、OFF型等があげられる。これらの中でも大きい細孔径を有するBEA型、BOG型、MEL型がより好ましい。高純度の合成品が得やすいという点でBEA型、MEL型がより好ましい。最も好ましいものは酸素12員環の直線状細孔を異なる2つの次元で有し、お互いが酸素12員環の細孔で連絡しているBEA型である。

#### 【0011】

上記のような1次粒子の平均直径を有する以外に、本発明で用いる結晶性メタロシリケートは、イオン交換能を持っている必要がある。イオン交換能を持っている結晶性メタロシリケートとしては、狭義のゼオライトである結晶性のアルミノシリケート、シリコアルミノフォスフェート(SAPO)、ガロシリケート、ボロシリケート等が例示され、また、シリコンの一部をチタン等で置換したものであってもよい。その他にもイオン交換能を有しているものを随時使用できる。結晶の熱安定性、イオン交換能の制御性等の観点から、アルミノシリケートが最も好ましい。

## 【0012】

イオン交換容量は活性点の数に直接影響を与えるので重要である。アルミノシリケートの場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比（モル比）がその尺度となる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100より多くなると、イオン交換容量が少なすぎて活性点の数が足りなくなる。一方 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が10より小さくなると、親水性が強くなり、水による $\text{NO}_x$ 還元反応の阻害が強くなるほか、細孔に陽イオンが必要以上に存在して細孔の空隙を狭め、拡散性を悪くしてしまう。従って、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は10乃至100が好ましい。アルミノシリケート以外についても、交換可能な1価の陽イオン1個当たりの全骨格原子（酸化物の中心元素）数は、同様の値が望ましい。ただし、担体となる結晶性メタロシリケートによって安定な結晶を与える値は概ね決まっているので、例えば、MEL型アルミノシリケートの場合には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は20乃至100がより好ましく、BEA型アルミノシリケートの場合には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は10乃至50がより好ましい。

## 【0013】

本発明で用いる結晶性メタロシリケートは、イオン交換能を持ち、結晶の1次粒子の平均直径が0.01  $\mu\text{m}$ 乃至0.2  $\mu\text{m}$ 、好ましくは、0.03乃至0.1  $\mu\text{m}$ であるような結晶性メタロシリケートである限り、その製造方法は特に限定されないが、テンプレートを用いた公知の常套的な水熱合成などにより合成することができる。例えば、MFI型アルミノシリケートは英国特許1402981号公報に開示される方法で、MEL型アルミノシリケートは、米国特許3709979号公報に開示される方法で、BEA型アルミノシリケートは、米国特許3308069号公報に開示される方法で合成することができる。このとき、通常の合成条件に比べ、反応物の濃度を濃く、pHを低く、温度を高く、攪はんを激しく、あるいは結晶化の時間を短くすることによって結晶の1次粒子径を小さくすることができる。これらの好ましい範囲については、ゼオライトの種類や原料反応物等によって異なるが、例えば、MFI型アルミノシリケートについては、特開昭50-5335号公報に開示されるような方法で合成することもできる。



## 【0014】

本発明による触媒では、上記の結晶性メタロシリケートに、Coをイオン交換により担持する。イオン交換は、常套的な方法でよく、例えば、プロトン型、Na型またはアンモニウム型メタロシリケートを、Coの水溶性塩をイオン交換当量かもしくは若干過剰量溶解する水溶液に懸濁し、常温から80℃程度に保ち、1時間乃至3日間程度イオン交換を行い、水洗、乾燥の後、400℃乃至750℃で焼成すればよい。

## 【0015】

Coの担持量は、イオン交換率にして40%乃至120%の間が好ましい。ここで、イオン交換率とは、交換しうる陽イオンのモル数に価数を掛けて合計したイオン交換容量に対する、担持したCoのモル数に金属イオンの価数(+2)を掛けた値の百分率である。イオン交換率がこれより少ないと活性が十分ではなく、これより多いと細孔の空隙を狭めてしまうだけでなく、金属が凝集しやすくなるので好ましくない。

## 【0016】

本発明の触媒は、アルカリ土類金属などの助触媒やバインダーを加えてもよく、ペレット状、ハニカム状に成型されていてもよく、また、耐火性ハニカム担体にウォシュコートされた形態であってもよい。

## 【0017】

Coをイオン交換した結晶性メタロシリケートは、触媒層の重量に対する割合としては40重量%以上、好ましくは70重量%以上含まれるようにし、また、耐火性ハニカム担体にウォシュコートされた形態にあっては、担体重量も含む総重量に対して5重量%以上、好ましくは10重量%以上含まれるように使用する。

## 【0018】

本発明の触媒は、酸化活性が低く、高いNO<sub>x</sub>還元を選択性が得られるCoイオンを高分散に担持できる結晶性メタロシリケートを用いており、なおかつ該メタロシリケートの結晶の1次粒子が小さいものを用いているので、律速段階となる細孔内拡散のプロセスが短くて済み、水蒸気などが存在する実際の排ガス雰囲気

気でも、有効触媒係数が大きく、細孔の奥に存在する活性点の多くが有効に反応に使われるので、低温活性が高く、なおかつ高温での選択性も低下しないことから、幅広い温度域で高い脱硝率が得られる。

#### 【0019】

上記で得られた触媒は過剰な酸素と炭化水素を含む排ガス中の $\text{NO}_x$ を炭化水素により選択的に還元するのに有用である。ここに、上記で得られる、 $\text{Co}$ をイオン交換担持した結晶性メタロシリケートを含む触媒であって、該結晶性メタロシリケート結晶の1次粒子の平均直径が $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $0.2\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.03\mu\text{m}$ 乃至 $0.1\mu\text{m}$ であるような結晶性メタロシリケートである触媒を用いて、過剰な酸素と炭化水素を含む排ガス中の $\text{NO}_x$ を炭化水素により選択的に還元する方法を提供するものである。

#### 【0020】

かかる還元方法は、 $\text{NO}_x$ 並びに過剰酸素、炭化水素を含む排ガスを上記の触媒に接触させることにより行われる。その反応条件は、 $\text{Co}$ をイオン交換担持した結晶性メタロシリケートを含む触媒であって、該結晶性メタロシリケート結晶の1次粒子の平均直径が $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $0.2\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.03\mu\text{m}$ 乃至 $0.1\mu\text{m}$ であるような結晶性メタロシリケートである触媒を用いる限り、特に制約はないが、使用される温度としては、 $300^\circ\text{C}$ 乃至 $600^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $350^\circ\text{C}$ 乃至 $500^\circ\text{C}$ 、 $\text{GHSV}$  (gaseous hourly space velocity)  $2000$ 乃至 $100000$ 、好ましくは $5000$ 乃至 $30000$ で使用される。温度が $300^\circ\text{C}$ より低いと触媒の活性が十分ではなく、 $600^\circ\text{C}$ より高いと劣化を早める原因になる。また、 $\text{GHSV}$ が $2000$ 未満であると圧損が大きくなり、 $100000$ を越えると脱硝率が低下する。

#### 【0021】

本発明でいう炭化水素としては、エチレンなどのオレフィンやプロパンなどのパラフィンなど、幅広い炭化水素をさすが、好ましくは、炭素数2乃至5の脂肪族炭化水素である。芳香族炭化水素は、本発明の触媒の炭化水素の酸化活性が高くないためあまり有効ではなく、炭素数が6程度以上の脂肪族炭化水素は、そもそも炭化水素自体の拡散速度が遅いために本発明の特徴があまり生かされない。

また、メタンは400℃より低い温度では反応性が乏しく、十分な脱硝率が得られないおそれがある。

#### 【0022】

Cuをイオン交換により結晶性メタロシリケートに担持した触媒について、炭素数が2乃至5程度の炭化水素を還元剤とするNO<sub>x</sub>の選択還元反応に有効な反応活性点は、結晶性メタロシリケートの細孔中に分散されたCuイオンであり、Cuや貴金属を担持したゼオライトと異なり、細孔の奥に存在している活性点も実質的に反応に寄与している。即ち、Cuや貴金属を担持したゼオライトでは、金属の酸化活性が高いためにゼオライト粒子表面に存在する金属または金属イオン上で反応が完結し、細孔の奥に金属が存在していても反応に寄与しないが、Cuの場合、酸化活性が低く、高いNO<sub>x</sub>還元の選択性が期待できるかわりに、NO<sub>x</sub>の還元反応の速度も遅いため、細孔内部にまで反応物が到達しうるので、細孔の奥の金属イオン上でも反応が起こりうる。活性を上げるためには、この活性点を担体粒子表面に濃縮する方法が考えられるが、これらの金属イオンが近づきすぎると酸素活性化能のあるCu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等の酸化物クラスターを形成し、炭化水素の酸化の活性が上昇することによって選択性が低下してしまうとともに、活性点の数がかえって減少してしまう。

#### 【0023】

本願発明の触媒が適用できる排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度は、特に制限はないが、通常、10ppm乃至5000ppmに対し、NO<sub>x</sub>の還元に必要な炭化水素濃度は、メタン換算(THC)にして、NO<sub>x</sub>濃度の1/2乃至10倍の濃度、即ち、5ppm乃至5%であり、排ガス中に存在する炭化水素では足りない場合、所望の還元率に応じて、炭化水素を排ガスに注入してもよい。本発明によるNO<sub>x</sub>還元方法では、細孔内拡散が早くなる触媒を用いているので、拡散が不利になる低NO<sub>x</sub>濃度の条件でも高いNO<sub>x</sub>転化率が得られる。

#### 【0024】

排ガス中の酸素濃度は、極端に少ないと反応の第一段階であるNOの酸化反応が起こらないので、0.5%以上含まれていることが好ましく、3%以上含まれていることがより好ましい。酸素濃度の上限は特にないが、空気より濃い濃度で

は、予期せぬ爆発的な燃焼が起こる可能性があるので好ましくない。しかし、本発明による触媒では、炭化水素の酸化活性の低いCOイオンが長時間高分散に担持されるので、酸素濃度が上がっても選択性は殆ど低下しない。

【0025】

排ガス中には、その他の成分、即ち、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、CO、 $H_2$ 、 $SO_x$ 等を含んでいてもよいが、本発明による $NO_x$ の還元方法では、特に、水蒸気等、炭化水素による選択還元反応で一般に反応阻害の原因になっていると言われている物質を含む排ガスに適している。また、本発明による還元方法では、炭化水素として、炭素数4以下の炭化水素が、メタン換算で全体の炭化水素の90%以上を占めるような、天然ガスの燃焼排ガス中の $NO_x$ の還元にも適している。

【0026】

本発明による還元方法では、 $NO_x$ の還元には炭化水素が用いられるために、炭化水素も浄化されるが、必要に応じて、本発明による触媒後流側に酸化触媒を設置して残存するCOや炭化水素などを酸化してもよい。

【0027】

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づき、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】

実施例1

特開昭50-5335号公報に開示される方法で、1次粒子の平均直径が0.1 $\mu m$ 程度になるように、MFI型アルミノシリケート（以下、「MFIゼオライト」と呼ぶ）を合成した。得られたNa型のゼオライトをアンモニア水で $NH_4$ 型としてから空气中焼成し、プロトン型に変換した。

【0029】

得られたゼオライトの $SiO_2/Al_2O_3$ 比は50、走査型電子顕微鏡写真から観察される1次粒子の平均直径は約0.10 $\mu m$ であった。

【0030】

得られたH型MFIゼオライト10gを純水中で煮沸後、静置し、上澄みを除

いた後、0.00582M酢酸コバルト水溶液1リットルに懸濁し、60℃で10時間攪拌することにより、イオン交換を行った。この時、水溶液のpHは5.5であった。イオン交換したゼオライトは、濾別、水洗し、再度イオン交換を繰り返し、合計4回イオン交換を行った。ゼオライトを濾別、水洗の後、80℃で一晩乾燥させ、空气中500℃で5時間焼成して、Co-MFI(1)触媒を得た。得られた触媒中のCoイオン交換率は67%であった。

【0031】

比較例1

特公昭46-10064号公報に開示される方法で、1次粒子の平均直径が1 $\mu$ m程度になるように、Na型ZSM-5を合成し、得られたゼオライトを実施例1と同様にしてプロトン型に変換した。得られたゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は50、1次粒子の平均直径は約1.3 $\mu$ mであった。

【0032】

得られたH型MFIゼオライトを用い、イオン交換回数を6回とする以外は実施例1と同様にして、Co-MFI(2)触媒を得た。得られた触媒中のCoイオン交換率は72%であった。

【0033】

実施例2

BEA型アルミノシリケート（以下「BEAゼオライト」と呼ぶ）は、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が20となるような比で、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、シリカゾル、水酸化テトラエチルアンモニウム及び水を攪拌しながら混合し、オートクレーブ中で160℃で20時間加熱する事により、結晶化させた。

【0034】

得られた固形物を濾別、水洗、150℃で乾燥の後、550℃で5時間焼成して調製した。得られたBEAゼオライト（Na型）のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は18.4であり、結晶の1次粒子の平均直径は0.09 $\mu$ mであった。

【0035】

得られたBEAゼオライト150gを0.2M酢酸コバルト水溶液3リットルに懸濁し、60℃で5時間イオン交換を行った。ゼオライトを濾別、水洗の後、

再度同様にしてイオン交換を繰り返した。得られたC oイオン交換ゼオライトは、水洗、乾燥の後、空气中、550℃で5時間焼成し、C o-B E A触媒（1）を得た。得られた触媒のC oイオン交換率は126%であった。

## 【0036】

## 実施例3

実施例2とほぼ同様にしてS i O<sub>2</sub>/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比44.08のプロトン型B E Aゼオライトを合成した。ゼオライトの結晶の1次粒子の平均直径は約0.05 μmであり、さらにこの微結晶が凝集して約0.6 μmの2次粒子を形成していた。

## 【0037】

該ゼオライト12gを65mlの酢酸コバルト水溶液に懸濁する以外は実施例2と同様にしてC o-B E A（2）触媒を得た。得られた触媒中のC oイオン交換率は110%であった。

## 【0038】

## 実施例4

上記実施例1から3及び比較例1で得られた触媒を錠剤に成型した後破碎してふるいで1-2mmに整粒し、さらに空气中、500℃で9時間焼成した試料4mlをS U S製反応管（内径14mm）に充填し、表1の組成の試験ガスを毎分1リットル（G H S V=15000）流通させ、反応管出口のガス組成を化学発光式N O<sub>x</sub>計及びガスクロマトグラフで測定した。

【表1】

成分	濃度	成分	濃度
N O	500 p p m	H <sub>2</sub>	660 p p m
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1000 p p m	C O <sub>2</sub>	6%
O <sub>2</sub>	10%	H <sub>2</sub> O	9%
C O	1000 p p m	H e	バランス

## 【0039】

400℃及び500℃での、触媒活性（N O<sub>x</sub>転化率及びプロパン転化率）を表2に示す。なお、ここで、N O<sub>x</sub>転化率およびプロパン転化率は、反応管入口

及び出口の濃度から、以下の式によって計算されたものである。

【数1】

$$\text{NO}_x \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{出口 NO}_2 \text{ 濃度 (ppm)} \times 2}{\text{入口 NO 濃度 (ppm)}} \times 100$$

【0040】

【数2】

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{(\text{入口 C}_3\text{H}_8 \text{ 濃度 (ppm)}) - (\text{出口 C}_3\text{H}_8 \text{ 濃度 (ppm)})}{\text{入口 C}_3\text{H}_8 \text{ 濃度 (ppm)}} \times 100$$

【0041】

【表2】

触媒	NO <sub>x</sub> 転化率 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 転化率) (%)	
	400℃	500℃
Co-MFI (1)	47.2 (54.7)	53.6 (93.4)
Co-MFI (2)	14.4 (29.7)	22.3 (75.3)
Co-BEA (1)	90.3 (98.7)	76.3 (100)
Co-BEA (2)	83.4 (99.8)	73.4 (100)

【0042】

表2から明らかなように、本発明に基づくCo-MFI (1) 触媒は、Co-MFI (2) 触媒よりも明らかに活性が高く、粒子径が小さいことが重要であることがわかる。また、本発明に基づくCo-BEA (1) 及び (2) も高い活性を示しているが、特に、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が高く、活性点の絶対量が少ないと考えられるCo-BEA (2) でも、Co-BEA (1) と大差の無い活性を示すことがわかり、1次粒子が凝集して1μm以上の2次粒子を形成していても、1次粒子が小さければ、2次粒子内のメソ細孔の拡散は問題にならず、高い活性が得られることが示されている。

【0043】

実施例5

実施例2の触媒について、希薄燃焼の天然ガスエンジン排ガスを模擬した表3

に示す組成の試験ガスを425℃で継続的に流通させる（GHSV=15000）以外は実施例4と同様にして耐久性を評価した。NO<sub>x</sub>転化率の時間変化を図1に示す。NO<sub>x</sub>転化率は、実施例4と同様に定義された値である。

【0044】

【表3】

成分	濃度	成分	濃度
NO	150 ppm	H <sub>2</sub>	250 ppm
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	500 ppm	CO <sub>2</sub>	6%
O <sub>2</sub>	10%	H <sub>2</sub> O	9%
CH <sub>4</sub>	1000 ppm	SO <sub>2</sub>	0.3 ppm
CO	500 ppm	He	バランス

【0045】

図1から明らかなように、Co-BEA（1）触媒では、400時間以上にわたって80%以上の高いNO<sub>x</sub>転化率が安定して得られていることがわかり、本発明による触媒では、初期の触媒活性が高いだけでなく、水蒸気やSO<sub>x</sub>を含む条件下での耐久性についても全く問題が無いことがわかる。

【0046】

【発明の効果】

本発明による触媒では、炭化水素の酸化活性が低いCoを用いているので、高いNO<sub>x</sub>還元を選択性を得られる。また本発明の触媒はCoを高分散で担持する結晶性メタロシリケートを担体として用い、しかも、その結晶性メタロシリケートの結晶の1次粒子の平均直径が、耐久性を確保できる範囲で十分に小さく、細孔の奥に存在する活性点も有効に利用されるため、高いNO<sub>x</sub>還元活性が得られる。

【0047】

また、上記のような触媒を用いている本発明によるNO<sub>x</sub>の還元方法は、広い温度範囲で高い脱硝率が得られ、しかも、水蒸気等の妨害物質の共存する場合など、細孔内拡散が不利になる条件下でも高いNO<sub>x</sub>転化率が得られる。

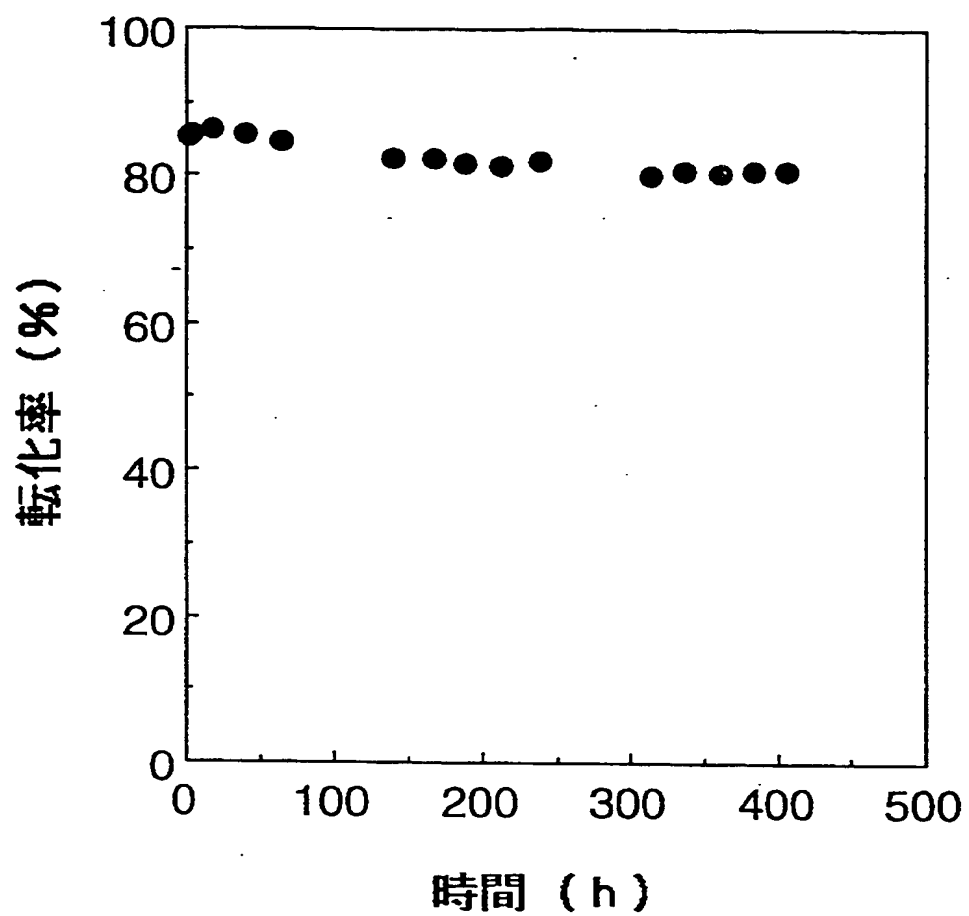


【図面の簡単な説明】

【図1】 NO<sub>x</sub>転化率の時間変化を表わすグラフである。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 天然ガスの燃焼排ガスのように比較的低級な炭化水素しか含まない排ガス中の $\text{NO}_x$ を還元するための触媒であり、水蒸気等を含む排ガス中でも十分な低温活性があり、なおかつ耐久性を有する $\text{NO}_x$ 還元用触媒、および該触媒を用いた $\text{NO}_x$ の還元方法を提供すること。

【解決手段】  $\text{Co}$ をイオン交換した結晶性メタロシリケートを少なくとも含み、酸素過剰下で炭化水素により $\text{NO}_x$ を還元するための触媒であって、該結晶性メタロシリケートの1次粒子の平均直径が $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $0.2\mu\text{m}$ であることを特徴とする窒素酸化物還元用触媒および該触媒を用いた $\text{NO}_x$ の還元方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000000284  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100062144  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所  
【氏名又は名称】 青山 稔  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100078215  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所  
【氏名又は名称】 皆崎 英士

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000284]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
氏 名	大阪瓦斯株式会社

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**